Laboratorio di Preparazione e Caratterizzazione dei Materiali I

Deposizione *via* sol-gel di film sottili luminescenti di SiO_2: $Ru(bpy)_3Cl_2$

L'esperienza consiste nella preparazione, utilizzando il metodo sol-gel, di film sottili di silice che incorporano un complesso luminescente di Ru,.

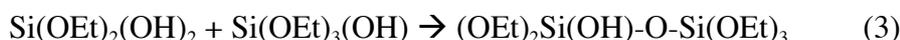
Brevi cenni sul metodo "Sol-gel o colloidale"

Il metodo fu esplorato per la prima volta tra il 1950 e il 1960 preparando mediante idrolisi di un alcossido di silicio della silice. Ci si rese conto allora che delle soluzioni colloidali, che contengono delle particelle di piccole dimensioni (diametro compreso tra 1 e 1000 nm) sono caratterizzate da un alto grado di omogeneità. Un "sol" viene definito come una sospensione colloidale di particelle in un liquido. Il diametro delle particelle è normalmente compreso tra gli 1 e i 100 nm. Un "gel" è invece un solido semi-rigido in cui il solvente è contenuto in un reticolo di materiale colloidale (un sol concentrato) o polimerico. Quindi, per preparare dei solidi mediante questo metodo è necessario preparare per prima cosa il "sol" dei reagenti in un opportuno solvente (molto spesso alcol). Il "sol" può essere preparato come sospensione di particelle solide insolubili o più comunemente mediante aggiunta di un precursore che reagisce con la soluzione per dare un prodotto colloidale. Un esempio del primo caso può essere la precipitazione di ossidi od idrossidi a pH controllato per evitare che vi sia crescita dei nuclei formatisi e conseguente precipitazione. Nel secondo caso si aggiungono degli alcossidi a soluzioni contenenti quantità controllate di acqua ottenendo così l'idrolisi dell'alcossido e la formazione di particelle di ossido colloidali. Una volta ottenuto il "sol" questo viene invecchiato per ottenere il "gel". Le reazioni che conducono alla formazione del "sol", del "gel" e infine al prodotto finale sono sempre delle reazioni (nel caso in cui si usi un alcossido come precursore) di idrolisi e condensazione. Si supponga di utilizzare, per preparare della silice SiO_2, un alcossido di Si con formula $Si(OEt)_4$. Vi sono inizialmente delle reazioni di idrolisi:

$Si(OEt)_4 + H_2O \rightarrow Si(OEt)_3(OH) + EtOH$ (1)

$Si(OEt)_3(OH) + H_2O \rightarrow Si(OEt)_2(OH)_2 + EtOH$ (2)

A queste si possono aggiungere delle reazioni di condensazione:

$Si(OEt)_2(OH)_2 + Si(OEt)_3(OH) \rightarrow (OEt)_2Si(OH)\text{-}O\text{-}Si(OEt)_3$ (3)

In questo modo attraverso un susseguirsi di reazioni come quelle indicate sopra si arriva alla formazione di particelle di ossido colloidali e in seguito alla formazione, mano a mano che le

reazioni di condensazione si susseguono, di un reticolo esteso a tutte le zone della soluzione e quindi a un gel. Il trattamento termico di quest'ultimo porta all'evaporazione del solvente (alcol) e al completamento delle reazioni di condensazione con formazione di ponti ad ossigeno. I gel secco che contiene ancora al suo interno gruppi OH o etossido viene detto xerogel.. Nel caso di alcossidi che idrolizzano lentamente come il $Si(OEt)_4$ la velocità delle reazioni di idrolisi può essere aumentata mediante catalisi acida o basica. Nel caso si usi una catalisi acida si ottengono delle particelle colloidali di forma allungata, mentre nel caso della catalisi basica si ottengono delle particelle con un grado di reticolazione maggiore. In questo modo è pertanto possibile controllare la microstruttura del prodotto finale.

La tecnica sol-gel consente di ottenere sia campioni in forma massiva che campioni in film sottile. Questi ultimi possono essere preparati in modo molto semplice mediante la procedura del "dip-coating", ossia mediante immersione del substrato che si vuole ricoprire nella soluzione, normalmente alcolica, che contiene i precursori già parzialmente idrolizzati. Durante l'estrazione del substrato dalla soluzione le reazioni di idrolisi e condensazione avvengono con velocità maggiore (spesso grazie al contatto con l'atmosfera umida) portando così alla formazione di un film dapprima sotto forma di gel e poi una volta seccato e trattato termicamente a un film di ossido. Lo spessore ottenuto dipende dalla velocità di estrazione dalla soluzione.

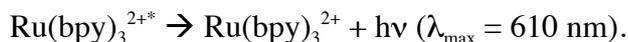
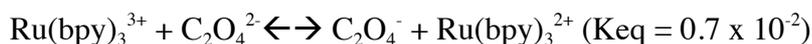
E' noto che gli alcossidi del silicio si idrolizzano molto meno vivacemente rispetto a quelli di altri metalli, soprattutto metalli di transizione. Per ottenere delle soluzioni in grado di "bagnare" il substrato, ossia un vetrino da microscopio opportunamente lavato, è necessario catalizzare la reazione d'idrolisi mediante l'aggiunta di un acido.

L'alcossido scelto come precursore per la silice è il tetraetilossisilano (TEOS). Dato che gli alcossidi vengono utilizzati sotto foma di soluzioni alcoliche, il TEOS viene sciolto in alcol etilico. E' opportuno utilizzare questo e non altri alcoli come solvente, per evitare complicazioni derivanti da eventuali reazioni di scambio tra i radicali dell'alcossido e quelli dell'alcol.

La soluzione utilizzata contiene un catalizzatore acido e una certa quantità di acqua: il catalizzatore adoperato può essere l'acido cloridrico o l'acido nitrico.

Deposizione di film di SiO_2 contenenti centri luminescenti $Ru(bpy)_3^{2+}$

Con tale procedura è possibile preparare dei film di silice che inglobano dei centri luminescenti di $Ru(bpy)_3^{2+}$. Tale reagente viene usualmente utilizzato nella costruzione di elettrodi elettro-chemi-luminescenti (ECL). Un esempio dell'uso di tale elettrodo, attivato per via elettrochimica è il seguente (l'esempio mostra la reazione con acido ossalico):

$Ru(bpy)_3^{3+} + e^- \leftrightarrow Ru(bpy)_3^{2+}$ (E°=1.26 V)
$C_2O_4^- + e^- \leftrightarrow C_2O_4^{2-}$ (E° 1.41 V)
$Ru(bpy)_3^{3+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow C_2O_4^- + Ru(bpy)_3^{2+}$ (Keq = 0.7 x 10^{-2})
$C_2O_4^- \leftrightarrow CO_2 + CO_2^-$
$Ru(bpy)_3^{3+} + CO_2^- \leftrightarrow Ru(bpy)_3^{2+*} + CO_2$
$Ru(bpy)_3^{2+*} \rightarrow Ru(bpy)_3^{2+} + h\nu$ (λ_{max} = 610 nm).

E' particolarmente conveniente riuscire ad "fissare" la parte attiva del sensore $Ru(bpy)_3^{2+}$ all'interno di una matrice di silice deposta come film sottile su un substrato conduttore (può essere un vetro K-glass o ITO). Per la preparazione del film procedere come descritto di seguito.
Introdurre in un beaker da 50 mL, contenente un'ancoretta magnetica per l'agitazione, i seguenti reagenti:

1. 4.8 g di TEOS (0.023 mol)
2. 16.2 g di Etanolo (0.352 mol)
3. 1.25 mL di acqua (0.069 mol; TEOS/HCl/H_2O 1.00/0.01/3.00)
4. 0.02 mL di HCl concentrato (utilizzare un micropipetta – prelevare 20μL)

Agitare fino a quando la soluzione risulta limpida e omogenea. Invecchiare la soluzione per circa 1 giorno lasciandola coperta e sotto agitazione. Aggiungere infine a 3.9 g di questa soluzione 0.0364 g di $Cl_2Ru(bpy)_3•6H_2O$. Si ottiene una soluzione limpida di colore rossastro.

Preparazione dei substrati

Il procedimento di pulitura è suddiviso in quattro fasi:

1) lavaggio con sapone liquido, allo scopo di eliminare, con azione meccanica una prima frazione delle impurezze eventualmente presenti;

2) risciacquo in acqua deionizzata;

3) lavaggio con sapone liquido;

4) risciacquo in acqua deionizzata;

5) lavaggio con alcol etilico;

ripetere I punti 3-4-5 per 4-5 volte

La tecnica di deposizione prescelta in questo caso è il *dipping* (immersione), effettuata mediante un opportuno apparecchio, il *dipper*.

Il substrato, precedentemente pulito con il metodo già descritto, viene immerso nella soluzione dei precursori con una certa velocità, fino ad una certa altezza, quindi viene lasciato in immersione per circa 15-20 secondi ed infine viene estratto dalla soluzione con la stessa velocità di immersione e lasciato sospeso sopra il livello della soluzione per circa 15 minuti. Il tutto avviene all'interno del *dipper*, al riparo da correnti d'aria che potrebbero modificare la superficie del film mentre si sta asciugando. Ad ogni deposizione si registrano le condizioni di temperatura e di umidità relativa nel dipper, in modo da conoscere il maggior numero possibile di parametri caratterizzanti il sistema: così si garantisce una buona riproducibilità del metodo di preparazione di un campione che risulti in possesso dei requisiti desiderati.

Per quanto riguarda la velocità d'immersione del substrato nella soluzione dei precursori, essa va determinata sperimentalmente, verificando di volta in volta l'effetto della diversa velocità sulla qualità macroscopica del film (lo stesso vale per il tempo d'immersione nella soluzione dei precursori).

I film così depositati vanno seccati a temperatura ambiente per 24 ore. Viene successivamente eseguito un trattamento termico fino a 300°C per circa 12 h (eseguire il riscaldamento con una rampa molto lenta – circa 100°/h). La luminescenza può essere testata eccitando i centri di $Ru(bpy)_3^{2+}$ con una lampada UV.

Questo esperimento consiste nella deposizione, via CVD, di strati sottili di TiO_2 su un substrato di Si nella loro caratterizzazione via IR e UV-Vis.

Cenni sulla Tecnica CVD

I metodi di preparazione di materiali solidi di solito utilizzano dei reagenti solidi o in soluzione. Nella deposizione chimica da fase vapore, invece i reagenti si trovano in fase gassosa e reagiscono su un'opportuna superficie dando luogo alla formazione di un film. L'elemento fondamentale della tecnica CVD è la presenza di reazioni chimiche che la differenzia da processi di deposizione più propriamente fisici quali lo sputtering, l'evaporazione e l'epitassia da fasci molecolari. Questa tecnica si è affermata negli anni '60 per la produzione di strati sottili semiconduttori e di rivestimenti carburici contro la corrosione. In linea di principio con la tecnica CVD è possibile depositare film di qualsiasi materiale, dai metalli, ai semiconduttori (GaAs, InP ecc.) agli ossidi, solfuri, siliciuri e nitruri. La versatilità con la quale si possono depositare materiali dotati di particolari proprietà conferisce alla tecnica CVD una posizione di rilievo nelle moderne tecnologie di produzione di film sottili. La tecnica CVD tuttavia può essere utilizzata anche per la produzione di polveri, fibre e materiali compositi destinati all'impiego nei più svariati settori. La tecnica CVD funziona in generale in condizioni lontane dall'equilibrio termodinamico, in regime di controllo cinetico. E' pertanto possibile ottenere la sintesi di fasi meta-stabili e di strutture non facilmente ottenibili in forma massiva. Nella deposizione chimica da fase vapore vi è quindi un composto precursore che viene trasportato mediante un gas di trasporto inerte (N_2 o Ar) fino a che non viene raggiunto il substrato sul quale avviene la crescita del film. Il precursore decompone sulla superficie del substrato normalmente per pirolisi o per reazione con un gas reattivo che viene aggiunto alla miscela di reazione. I prodotti di decomposizione sono quindi prodotti gassosi che desorbono dalla superficie del film e vengono allontanati dal gas di trasporto. La scelta del precursore più adatto è di fondamentale importanza per ottenere un materiale con le caratteristiche cercate. I composti precursori possono essere solidi, liquidi o gassosi. Ovviamente nel caso in cui siano solidi è necessario utilizzare dei composti dotati di un'alta tensione di vapore e una stabilità tale da non decomporre durante la fase di trasporto sulla superficie del substrato. Il processo CVD può essere diviso per semplicità in 6 stadi, schematizzati nella figura, che sono:

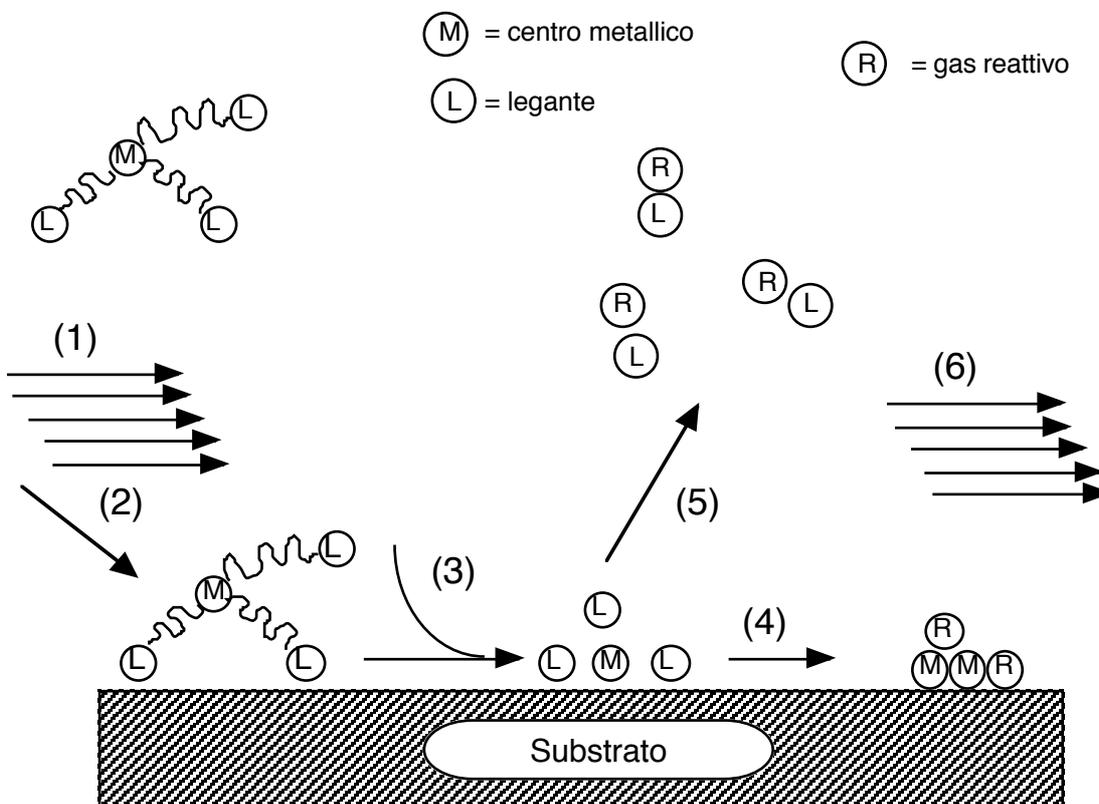
1 il trasporto di massa del precursore fino al substrato;

2 la diffusione delle molecole attraverso il cosidetto "strato limite" ed il loro adsorbimento sulla superficie;

3 la reazione del precursore sul sito di crescita, con formazione della specie da depositare che si lega chimicamente alla superficie;

4 la diffusione di superficie, resa possibile dalla mobilità delle molecole adsorbite, e la formazione del materiale;

5 il desorbimento dei sottoprodotti volatili;

6 il trasporto di massa dei sottoprodotti stessi al di fuori della camera di reazione. Lo stadio più lento di questa sequenza sarà quello determinante la velocità di reazione.

Una deposizione di un film per via CVD può essere fatta a pressione atmosferica o a bassa pressione (qualche mBar) e utilizzando reattori di tipo diverso. Esistono i cosiddetti reattori a pareti calde in cui sia il substrato che le pareti del reattore, generalmente un tubo di silice inserito in un forno tubolare, si trovano alla stessa temperatura. Oppure si possono utilizzare i reattori a pareti fredde dove solamente il substrato viene riscaldato alla temperatura necessaria affinché avvenga la decomposizione del precursore e la deposizione del film. Nel primo caso il reattore è di facile realizzazione, ma ha lo svantaggio che vi è un notevole spreco di precursore, nel secondo caso il

reattore è più complicato dal punto di vista costruttivo, ma viene utilizzato solo il precursore necessario alla crescita del film. Ciò può essere molto importante dal punto di vista economico visto che spesso il precursore più adatto ad ottenere il materiale con le caratteristiche volute è costoso e la sua preparazione richiede un lungo lavoro di sperimentazione ed affinamento. Nel caso in cui il precursore utilizzato sia un composto metallo-organico si parla di Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD).

I principali vantaggi del processo CVD possono essere riassunti come segue:

1. La possibilità di ricoprire con alte velocità di deposizione ed in modo omogeneo substrati di qualsiasi forma e dimensione, nonché di realizzare deposizioni selettive seguendo un disegno geometrico ben definito.
2. La possibilità di utilizzare delle condizioni di processo relativamente "soft" così da limitare la possibilità di interdiffusione del film nel substrato, ottenendo la formazione di interfaccie nette.
3. La formazione di film di elevata purezza. Ciò è reso possibile da un'accurata scelta del precursore e delle condizioni di processo e dall'assenza di solventi ed in generale di soluzioni contenenti ioni che potrebbero compromettere la purezza del materiale ed alterarne le proprietà.

I principali svantaggi sono invece dovuti al costo delle materie prime ed alla disponibilità a livello commerciale di opportuni composti precursori. A questi si uniscono i problemi di controllo del processo dovuti alla riproducibilità delle condizioni sperimentali, per l'elevato numero di gradi di libertà. La possibilità di agire su numerosi parametri rappresenta al tempo stesso un vantaggio ed uno svantaggio e l'individuazione delle condizioni di sintesi ottimali per un dato materiale, difficilmente prevedibile a-priori, deve essere perseguita caso per caso. La velocità di crescita del film può dipendere essenzialmente da tre fattori: la velocità di trasporto del precursore stesso fino al substrato, la velocità di diffusione del precursore attraverso lo strato limite sulla superficie del substrato e infine dalla temperatura del substrato. Nel caso in cui la velocità di crescita sia limitata dall'apporto di massa sul substrato, cioè dalla velocità di trasporto del precursore al substrato, si dice che il processo CVD funziona in condizioni "pirolitiche" non lontane dall'equilibrio termodinamico.

Deposizione di TiO_2 a partire da $Ti(O^iPr)_4$

La deposizione di film di TiO_2 si può fare abbastanza facilmente utilizzando il precursore liquido $Ti(O^iPr)_4$[1]. La deposizione di film di TiO_2 via CVD è stata per molto tempo fatta utilizzando come

[1] Sanjay Mathur and Patrick Kuhn, Surface and Coatings Tech. (2006) 201 807.

precursore $TiCl_4$ in presenza di ossigeno. Tuttavia, i film che si ottengono sono spesso contaminati con cloro che causa un'indesiderata espansione del reticolo (a causa del differenza tra i raggi ionici di cloro e ossigeno). Complessivamente i film ottenuti utilizzando questo precursore presentano delle scarse proprietà meccaniche e chimiche. Un precursore che contiene già i legami Ti-O, come il $Ti(O^iPr)_4$, si presenta quindi come un candidato migliore per ottenere la deposizione di TiO_2 di buona qualità. La deposizione può essere fatta seguendo una procedura identica a quella descritta nel paragrafo precedente, ma con una temperatura del forno compresa tra i 350 e i 450°C. In questo intervallo di temperature si possono utilizzare come substrati anche i normali vetrini da microscopio. Tuttavia, una caratterizzazione IR del film può essere fatta depositando lo stesso su un wafer di Si. In figura è riportato l'andamento della velocità di crescita con la temperatura per precursori diversi.

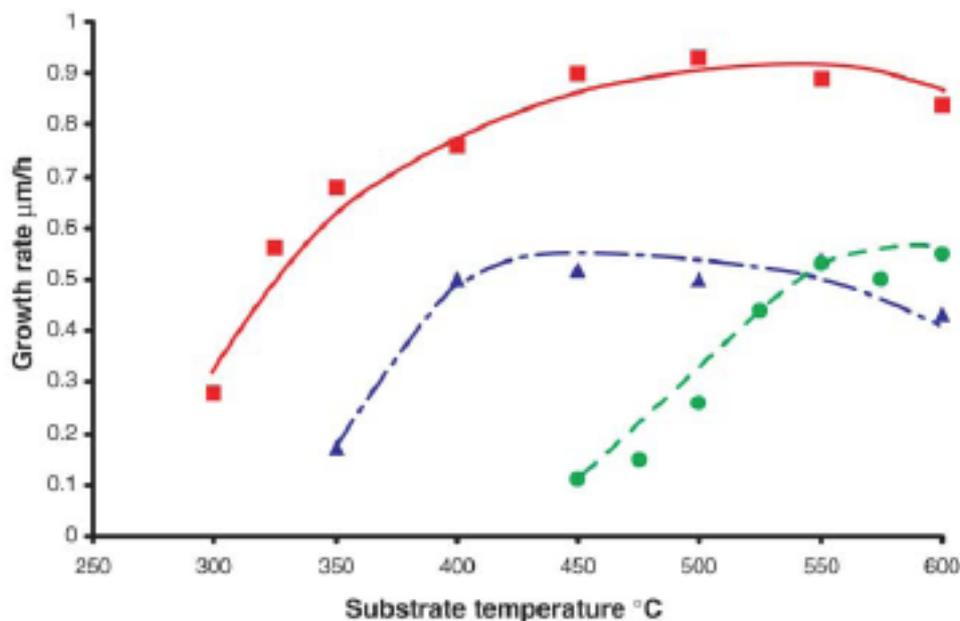



Fig. 6 Variation in oxide growth rate with substrate temperature for $[Ti(OPr^i)_4]$ (■), $[Ti(mmp)_4]$ (▲) and $[Ti(OPr^i)_2(thd)_2]$ (●). Low pressure liquid injection MOCVD (20 mbar).

Il processo di pirolisi del precursore (secondo quanto misurato mediante spettrometria di massa) per un processo CVD a bassa pressione è :

$Ti(OPr_i)_4 \rightarrow TiO_2 + C_3H_8 + C_3H_7OH + H_2O$

Il corrispondente "plot" di Arrhenius è riportato nella figura sottostante

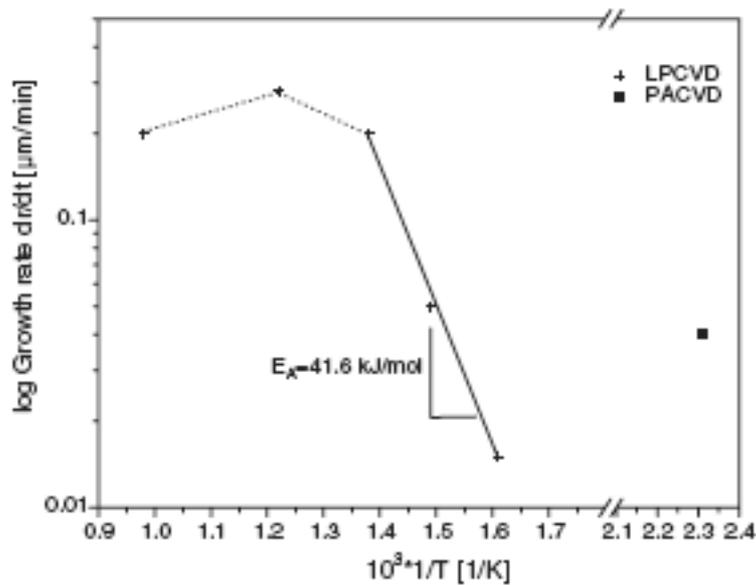
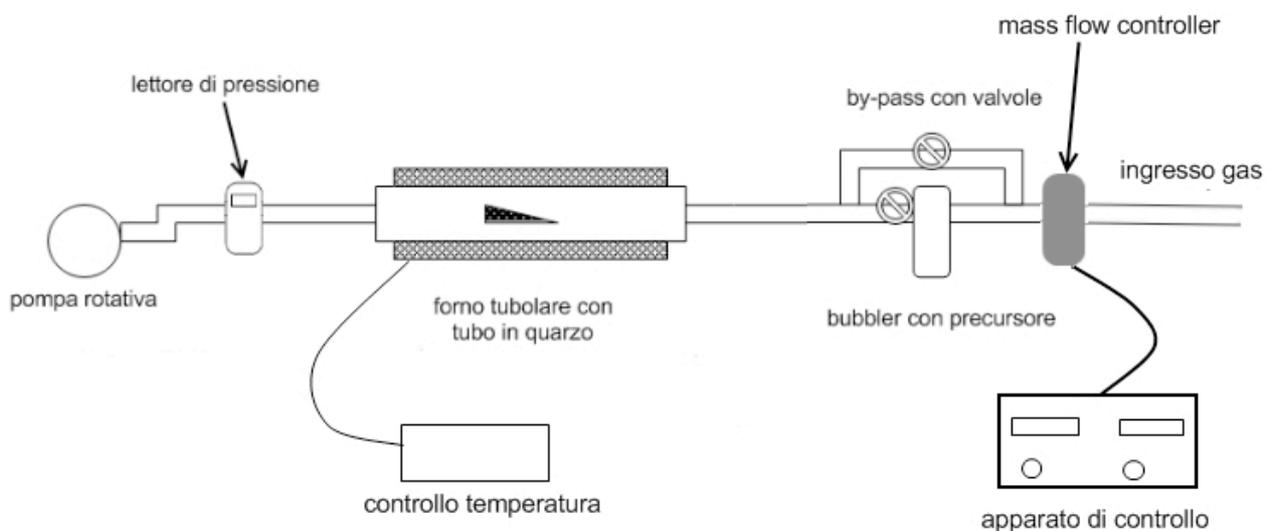



Fig. 2. Arrhenius plot of growth rate obtained in the LPCVD of TiO_2.

Come si vede la velocità di crescita raggiunge il massimo a circa 450°C con un'energia di attivazione di 41.6 kJ/mol.

Lo schema del reattore (a pareti calde) è riportato nella figura seguente. Per il montaggio dello stesso è bene farsi aiutare dal personale di laboratorio !

Montare il reattore secondo lo schema sopra riportato. Dopo aver inserito il substrato nel tubo in quarzo (utilizzare un sostegno in rame o in grafite), iniziare a evacuare il sistema aprendo lentamente la con la manopola rotonda. Leggere la pressione utilizzando il Baratron. Aprire lentamente il flusso di N_2 (impostando nel controllore dei MFC un valore di circa 100 sccm) ricordando di chiudere la valvola che permette al gas di passare attraverso il bubbler. Iniziare a riscaldare il forno. Una volta raggiunta la temperature di deposizione (350 – 400 °C), aprire la seconda valvola del by-pass e chiudere la prima. Depositare per circa 30'. Utilizzare parametri diversi cambiando la pressione, la temperatura o il flusso di N_2. Controllare l'avvenuta deposizione mediante spettroscopia IR.

Calcolo dello spessore e del Band-Gap da misure di assorbimento Uv_Vis

E' possibile determinare lo spessore dei film depositati per via interferometrica osservando le frange di interferenza che si ottengono registrando uno spettro UV-Vis in trasmittanza[2]. Se lo spettro UV-Vis presenta delle frange di interferenza ben evidenti, individuare due minimi adiacenti e leggere il valore di trasmittanza corrispondente. Calcolare quindi l'indice di rifrazione applicando la seguente formula:

$n = [M + (M^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2}$ dove s indica l'indice di rifrazione del substrato, pari a 1.51, e $M = \frac{2s}{T_m} - \frac{s^2+1}{2}$ con T_m valore della trasmittanza in un punto di minimo.

Lo spessore del film è dato infine dall'espressione:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}$$

con λ lunghezza d'onda nei minimi di trasmittanza in nm.

Trascurando i fenomeni di riflessione, il coefficiente di assorbimento α degli strati può essere calcolato utilizzando la relazione [Varma *et al*. (1986)]:

$$\alpha t = ln(T^{-1})$$

[2] R. Swanepoel J. Phys. E: Sci. Instrum. 1983 16 1214.

dove T rappresenta la trasmittanza del campione in funzione della lunghezza d'onda e t è il suo spessore. Nella regione di maggior assorbimento (λ<400 nm) il coefficiente α segue una legge della forma [Tauc (1972)]:

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_G)^n$$

dove E_G è l'energia del *gap* del semiconduttore ed n è un esponente il cui valore dipende dalla natura della transizione elettronica coinvolta. In particolare, n=1/2, 3/2, 2, 3 rispettivamente per transizioni dirette permesse, dirette proibite, indirette permesse ed indirette proibite. Il valore del gap può quindi essere ricavato da un fittine dei dati utilizzando come parametri E_g e n.

Note sul funzionamento dei Mass Flow controllers

Un **mass flow controller** (**MFC**) è un dispositivo usato per misurare e controllare il flusso dei gas. Un mass flow controller è calibrato per controllare uno specifico gas (per esempio N_2) e per un determinato intervallo di flussi. Al MFC viene assegnato un setpoint dallo 0 al 100% del suo intervallo di funzionamento, ma solitamente viene fatto funzionare per un intervallo compreso tra il 10 ed il 90%, per una migliore accuratezza. Il dispositivo controlla così la velocità di flusso per quel dato setpoint. I MFCs possono essere analogici o digitali; un controllore digitale può controllare più di un tipo di gas, mentre quelli analogici possono controllare solamente i flussi dei gas per cui sono stati calibrati.
Tutti i mass flow controllers hanno una porta d'ingresso ed una di uscita, un sensore di flusso ed una valvola di controllo. I MFC sono dotati di un sistema di controllo che confronta il segnale impostato dall'operatore con quello che proviene dal sensore di flusso (misurato come massa) e regola la valvola proporzionale in modo da ottenere il flusso impostato.

Il cuore dei MFC è un sensore termico. Esso consiste in un tubo avvolto con 2 resistenze termometriche. Il tubo viene riscaldato applicando una corrente alle 2 resistenze. Il raffreddamento causato dal flusso di gas di gas provoca una differenza di temperatura che si manifesta come resistenza diversa. La lettura consiste pertanto in una differenza di resistenza.

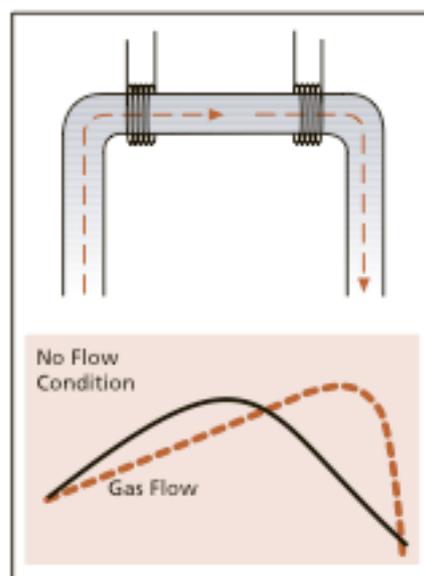



Figure 3. Sensor temperature profile

Realizzazione di una cella solare basata su TiO_2 nanocristallino

L'esperienza consiste nell'assemblaggio di una cella solare basata su colorante fotosensibile e TiO_2 (titania) nanocristallino e nella misura del voltaggio da essa generato per illuminazione.

Il fatto che la luce solare possa contribuire alla conduzione (*conducibilita' ottica*) può essere sfruttato per costruire dispositivi che convertono la luce solare in energia elettrica (celle fotovoltaiche). In questo settore, il controllo su scala nanometrica delle dimensioni dei materiali utilizzati gioca un ruolo di primaria importanza.
Le cosiddette celle fotovoltaiche di Grätzel [3,4,5] costituiscono un interessante esempio di nanomacchine molecolari di notevole rilievo nel settore dell'energetica. Uno schema semplificato di tali celle viene proposto in Fig. 5.1.

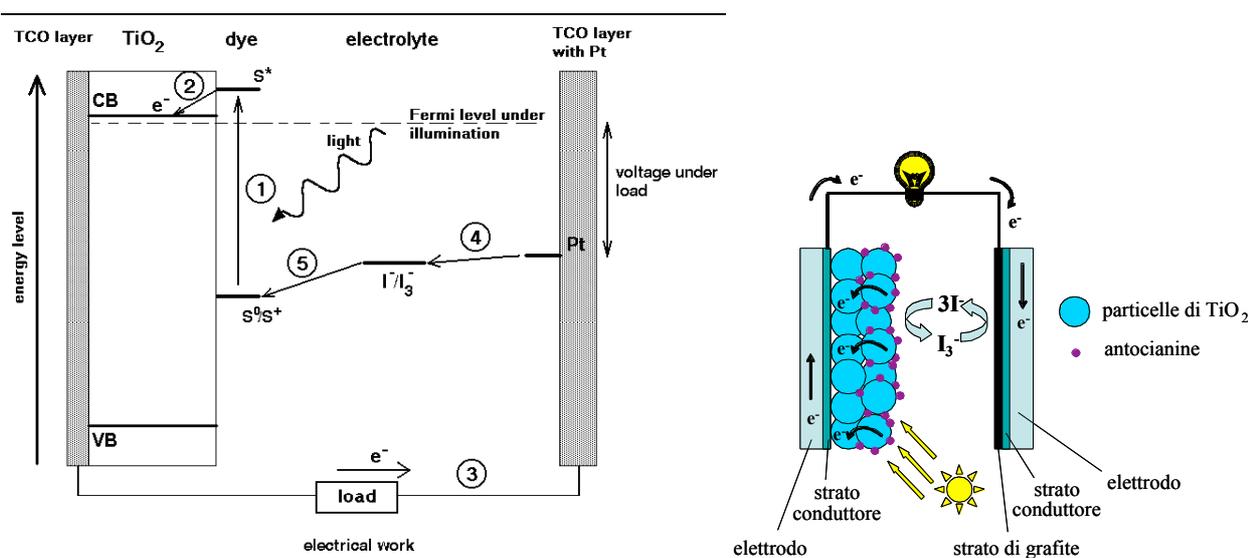



Figura 5.1. Schemi di una cella fotovoltaica che può essere facilmente assemblata in un comune laboratorio didattico.

I componenti della cella sono i seguenti:

- due elettrodi in vetro conduttore (generalmente SnO_2 drogato con F o Sb);
- il colorante organico (*dye*) che, assorbendo luce visibile, si eccita e può donare un elettrone;

[3] http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=2210;
http://www.bath.ac.uk/chemistry/electrochemistry/gratzel.html; G.P. Smestad, M. Grätzel, *J. Chem. Education*, **75**, 752 (1998).
[4] N.J. Cherepy, G.P. Smestad, M. Grätzel, J.Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9342 (1997).
[5] N. Chandrasekharan, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **104**, 10851 (2000).

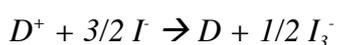
- le particelle di semiconduttore (TiO_2) di dimensioni nanometriche, depositate su uno dei due elettrodi in forma di film sottile;
- un filo conduttore (es. in rame) che connette gli elettrodi, attraverso cui passa la corrente elettrica;
- un sistema redox (in questo caso, I^-/I_3^- in soluzione acquosa), che serve a ripristinare il colorante allo stato neutro e quindi a chiudere il ciclo di reazioni elettrochimiche.

Il principio di funzionamento della cella è molto simile al processo naturale della fotosintesi: il colorante assorbe luce solare e si comporta come la clorofilla. Esso, quindi, acquisisce abbastanza energia da immettere gli elettroni nella banda di conduzione del film nanocristallino di TiO_2, che ha la stessa funzione della membrana nei cloroplasti delle piante e trasmette gli elettroni immessi dal colorante ad un vetro semiconduttore (in genere a base di SnO_2). Il ruolo delle particelle nanocristalline ha la funzione di aumentare la superficie attiva del materiale, su cui un gran numero di molecole di colorante può essere chemisorbito, garantendo così una più elevata efficienza nell'assorbimento della radiazione.
Le reazioni che avvengono all'interno della cella a seguito dell'assorbimento di fotoni da parte del colorante:

$$D + h\nu \rightarrow D^*$$

possono essere così schematizzate:

$$D^* + TiO_2 \rightarrow e^-(TiO_2) + D^+$$
$$D^+ + 3/2\, I^- \rightarrow D + 1/2\, I_3^-$$

$$1/2\, I_3^- + e^-(controelettrodo) \rightarrow 3/2\, I^-$$

Di recente si è scoperto che il drogaggio del film di TiO_2 con nanoparticelle di Au incrementa notevolmente le capacità delle celle di convertire la radiazione solare in energia, in quanto si creano dei siti attivatori dei processi di trasferimento di carica.[18]
Un parametro da tenere in adeguata considerazione nell'assemblaggio della cella è la scelta del colorante, che, oltre ad adsorbirsi facilmente su TiO_2, deve possedere uno stato eccitato ad energie superiori al minimo della banda di conduzione di TiO_2, in modo che la donazione di elettroni a quest'ultima sia un processo veloce. Soddisfano a questi requisiti le antocianine, una classe di coloranti naturali responsabili del colore di molti fiori e frutti, che si coordinano a siti di titanio esposti sulla superficie delle nanoparticelle.

Procedura sperimentale

Materiale:

1. vetro conduttore (i.e. SnO_2:Sb, cfr. pag. 16)
2. matita molto morbida (possibilmente n°1) (***da portare da casa!***)
3. TiO_2 commerciale
4. acido acetico glaciale
5. KI
6. iodio (PM=253.81)
7. glicole etilenico
8. etanolo
9. more, mirtilli o lamponi (***da portare da casa!***)
10. 1 matraccio da 50 mL
11. 1 matraccio da 10 mL
12. pipette da 5 mL e 1 mL
13. bacchetta di vetro
14. 1 mortaio grande e 1 mortaio piccolo
15. 1 beaker
16. nastro adesivo e graffette
17. carta da filtro
18. voltmetro

- Preparazione soluzione pH= 3 acido acetico (~1 M)

Prelevare (con pipetta da 5 mL) 2.85 mL di acido acetico glaciale (densità=1.05 g/mL) e portare a volume con H_2O distillata in un matraccio da 50 mL.

- Preparazione della soluzione colloidale di TiO_2 in CH_3COOH

Pesare 12 g TiO_2 e trasferirli nel mortaio grande. Porre nel mortaio 20 mL di soluzione di acido acetico secondo la seguente procedura: addizionare prima 6 mL, poi mescolare con il pestello finché non si ottiene una pasta omogenea e priva di grumi. Aggiungere i rimanenti 14 mL 1 mL alla volta (con pipetta da 1 mL) e dopo ogni aggiunta mescolare bene in modo da amalgamare il tutto e da togliere i grumi.

- Applicazione della soluzione di TiO_2 sul substrato di SnO_2:Sb

***N.B*. Non toccare mai i substrati con le mani, ma maneggiarli sempre tramite una pinzetta!**

Prendere la lastrina, appoggiarla su carta da laboratorio disposta sul banco in modo che abbia la parte conduttrice rivolta verso l'alto (**verificare col voltmetro!**) e applicare una striscia di ≈2 mm lato di scotch su 3 lati, e di 5 mm sul quarto (allo scopo di mascherare una striscia della parte conduttrice).

Aggiungere 3 gocce della soluzione di TiO_2 sul vetro e disperderla uniformemente sulla superficie del substrato facendo scorrere su di esso una bacchetta di vetro precedentemente lavata.

Lasciare asciugare in aria per qualche minuto, togliere delicatamente lo scotch e seccare in forno a 200ºC per 48 h. Lasciare quindi raffreddare la lastra per circa mezz'ora in stufa e quindi per ulteriori 15 minuti a temperatura ambiente.

***N.B.* Maneggiare sempre con estrema cura i vetrini, specialmente dopo che è stato depositato lo strato di titania! Tale accorgimento è fondamentale per una buona riuscita dell'esperimento.**

- Preparazione del colorante

Macinare i frutti di bosco nel mortaio piccolo fino ad ottenere un composto omogeneo (≈15 minuti) (in alternativa: macinarli bene a casa con un comune frullatore). Diluire quindi il composto ottenuto con ≈10 mL di acqua deionizzata. Con una bacchetta di vetro, depositare alcune gocce del composto colorante sulla lastrina ricoperta da TiO_2 preventivamente essiccata in stufa, facendo attenzione a non sfregare lo strato di titania. Lasciare a riposo per 10-15 minuti. Il film di titania si colorerà di viola. Controllare l'uniformità della colorazione guardando il vetrino in controluce; qualora rimanessero zone di colore bianco, addizionare qualche altra goccia di composto sul film di TiO_2 e lasciare agire per altri 10 min.

Rimuovere l'eccesso di frutti di bosco del vetrino così colorato tamponandolo **delicatamente** con carta da filtro, facendo attenzione a NON sfregare eccessivamente lo strato a base di TiO_2.

- Preparazione del controelettrodo

Un altro vetrino conduttore viene ricoperto con uno strato di grafite. Passare delicatamente una matita morbida sulla parte conduttrice del vetrino. Lavare quindi il controelettrodo con etanolo e asciugarlo.

- Preparazione della soluzione di I_2/KI

Pesare su bilancia analitica 0.830 g di KI e 0.127 g di I_2. Trasferirli in matraccio da 10 mL. Poiché lo iodio tende a sublimare, eseguire velocemente la pesata e chiudere il matraccio una volta che lo I_2 vi e' stato aggiunto.

Aggiungere quindi glicole etilenico fino a metà matraccio, poi agitare accuratamente fino a completa dissoluzione di I_2/KI; portare quindi a volume.

- Assemblaggio della cella

Posizionare il vetrino ricoperto da TiO_2 sul banco, con strato di TiO_2 rivolto verso l'alto e ricoprirlo con il controelettrodo (interfacciando la parte ricoperta dalla grafite con la parte ricoperta da TiO_2). I 2 elettrodi vanno collocati sfasati, in modo che la parte mascherata (conduttrice) del vetrino ricoperto da TiO_2 sia esposta.

Aggiungere 2 gocce della soluzione I_2/KI lungo i bordi della cella e chiudere quindi la cella stessa ancorando i due vetrini l'uno all'altro con due clips o graffette (Fig. 5.2).

***N.B.* Evitare il più possibile di sfregare i due vetrini, per non produrre danneggiamenti degli strati!**

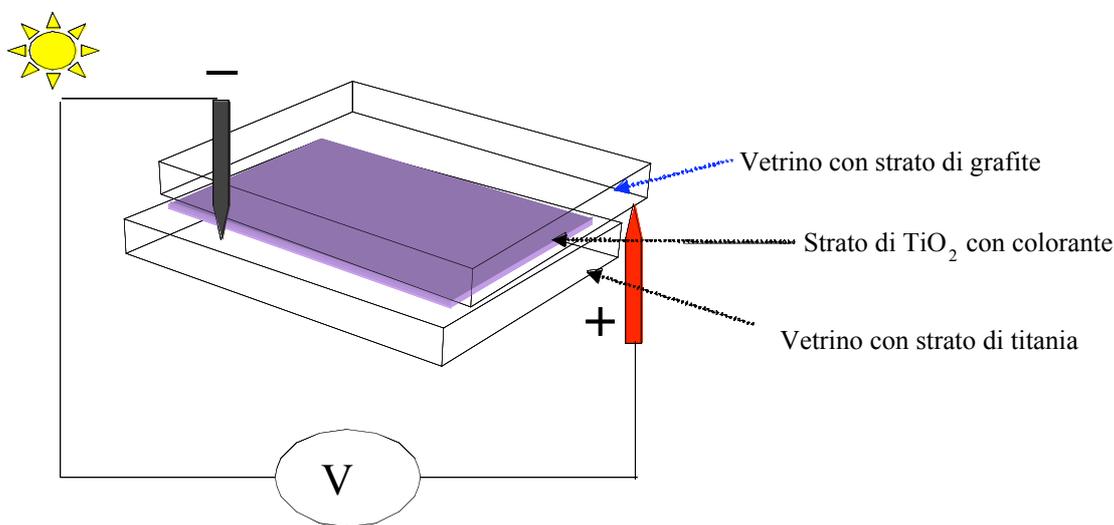



Figura 5.2. Assemblaggio della cella solare. Si noti che lo strato di TiO_2 deve essere rivolto verso quello di grafite sul controelettrodo. La lastrina ricoperta con TiO_2 costituisce l'anodo della cella elettrochimica.

- Misura del fotovoltaggio

Collegare i due elettrodi al voltmetro. Lo spinotto rosso (positivo) va posto sul vetrino ricoperto di grafite, mentre quello nero (negativo) va collegato al vetrino su cui è stato depositato TiO_2.

Illuminare la cella con luce solare (o torcia) ed eseguire la misura del fotovoltaggio.

Allontanare quindi la cella dalla esposizione diretta alla luce, e controllare che il voltaggio vada a zero.

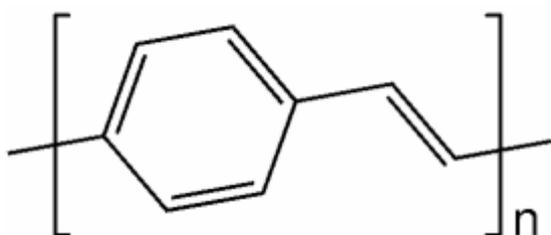
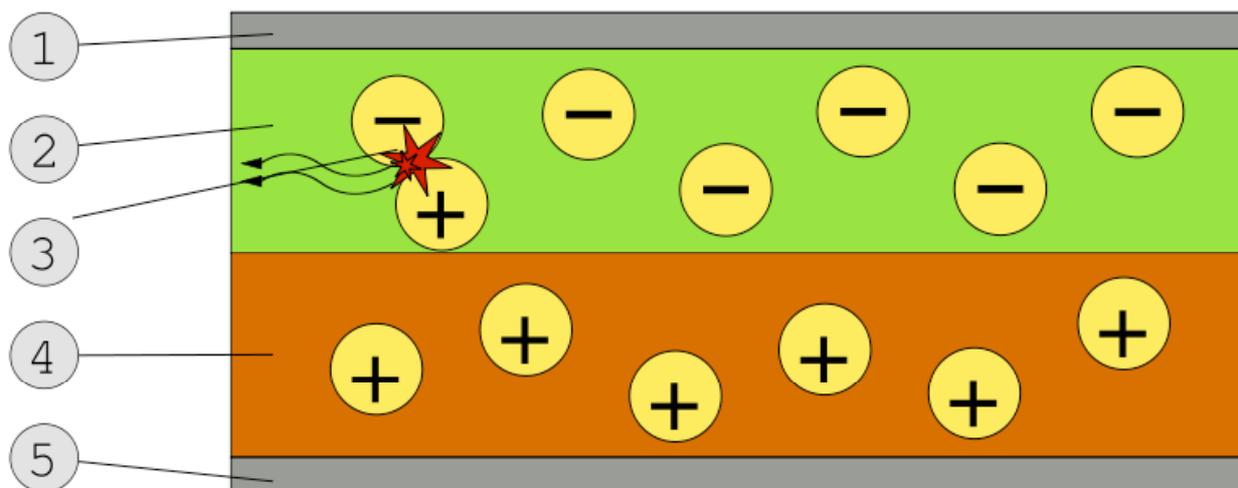
Il massimo voltaggio di cella prodotto per illuminazione solare dovrebbe essere compreso tra 0.3 e 0.5 V.

- Discutere il valore ottenuto sperimentalmente.
- Misurare le coppie di valori corrente – voltaggio ottenendo dal grafico il punto di massima potenza

(*Opzionale*) Realizzare due o più celle, collegarle in serie e verificare con il voltmetro l'aumento del fotovoltaggio.

Preparazione di un dispositivo O-LED

Un tipico dispositivo O-LED è composto da uno strato emettitore, uno strato conduttore, un substrato e contatti per anodo e catodo. In genere, lo strato è fatto con particolari molecole organiche che conducono. Il loro livello di conducibilità è compreso tra quello degli isolanti e quello dei conduttori e sono pertanto denominati semiconduttori organici,.

Il primo, semplice dispositivo a O-LED era costituito da un singolo strato organico, Per esempio, il primo dispositivo a polimero emettente preparato da Burroughs *et al*. conteneva un singolo strato di poly(p-phenylene vinylene).

Gli OLEDs a multistrato possono contenere più di 2 strati per migliorare l'efficienza. Gli strati possono essere scelti in base alla loro conducibilità oppure per migliorare l'iniezione di carica agli elettrodi, fornendo un profilo elettronico più graduale, oppure per impedire che le cariche raggiungano l'elettrodo opposto venendo sprecate.

Schema di un OLED a 2 strati: 1. Catodo (-), 2. Strato emettitore, 3. Emissione di radiazione, 4. Strato conduttore, 5. Anodo (+)

Un dispositivo a O-LED funziona applicando un potenziale in modo tale che l'anodo sia positivo

rispetto al catodo. In questo modo una corrente di elettroni fluisce attraverso il dispositivo dal catodo verso l'anodo. Quindi, il catodo fornisce elettroni allo strato emettitore e l'anodo sottrae elettroni dallo strato conduttore; in altre parole l'anodo fornisce delle buche allo strato conduttore.

Lo strato emettitore diventa ben presto carico negativamente, mentre lo strato conduttore diventa ricco di buche con carica positiva. L'attrazione elettrostatica provoca una diffusione degli elettroni verso le buche e vice-versa . Ciò accade in prossimità dello strato emettitore, poichè nei semiconduttori organici le buche sono più mobili degli elettroni (a differenza dei semiconduttori inorganici). Il processo di ricombinazione è accompagnato da emissione radiativa nel visibile.

Il dispositivo non funziona se all'anodo viene applicato un potenziale negativo rispetto al catodo. In questa condizione, le buche si muovono verso l'anodo e gli elettroni verso il catodo, allontanandosi gli uni dagli altri cosicchè il processo di ricombinazione è impossibile.
Il materiale anodico comunemente usato è l'ITO (Indium Tin Oxide). E' trasparente ed ha una funzione lavoro che promuove l'iniezione di buche nello strato polimenrico. Metalli come l'alluminio o il calcio sono spesso usati come catodi poichè la loro bassa funzione lavoro promuove l'iniezione di elettroni nello strato polimerico.

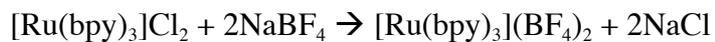
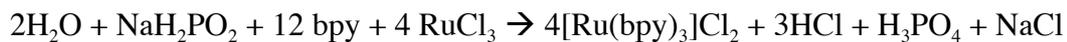
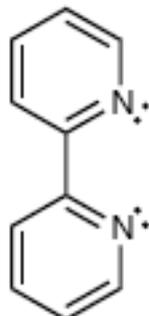
Procedura [6]:

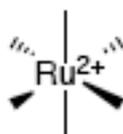
Preparazione del complesso $[Ru(bpy)_3](BF_4)_2$

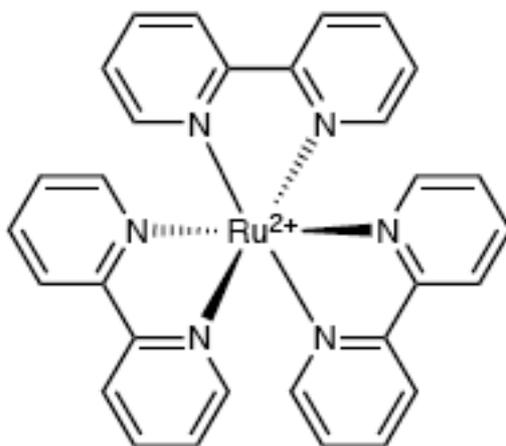
Pestare circa 3g di $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ in un mortaio con un pestello e seccarlo in forno a 100°C per alcune ore (operazione da fare il giorno precedente). Si ottiene un solido di colore marrone scuro. Aggiungere 10 mL di una soluzione al 50% di H_3PO_2 in un bicchiere contenente 6 mL di acqua ed agitare Aggiungere lentamente NaOH solido (pellets) fino a quando il pH è 6-8.(suggerimento: per ottenere la soluzione di NaH_2PO_2 a pH circa 6-8 conviene utilizzare un pH-metro e iniziare aggiungendo le perle di NaOH per poi raggiungere il valore desiderato di pH con una soluzione conc. di NaOH, correggendo in caso con H_3PO_2) La soluzione ottenuta è 6M in NaH_2PO_2. Sciogliere quindi 0.083 g di $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ in un bicchiere da 25 mL dotato di ancoretta.. Aggiungere 0.188 g di 2,2'-dipiridile e 0.44 mL di NaH_2PO_2. Coprire il bicchiere con un vetrino da orologio e tenere a riflusso per 30 minuti. Aggiungere acqua, se necessario, per mantenere una diluizione costante. Aggiungere infine 0.333 g di $NaBF_4$ sciolti in 1.5 mL di acqua. Lasciare che la soluzione si raffreddi a temperatura ambiente ed raffreddarla quindi con del ghiaccio. Si dovrebbero formare dei cristalli. Filtrare e lavare i cristalli con etanolo freddo. Seccare all'aria.

Avvengono le seguenti reazioni:

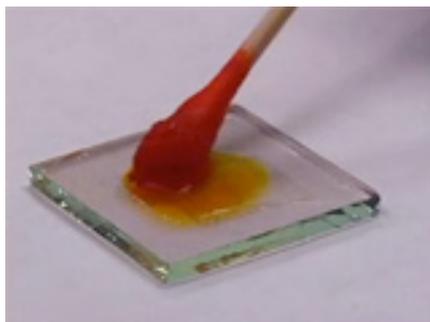
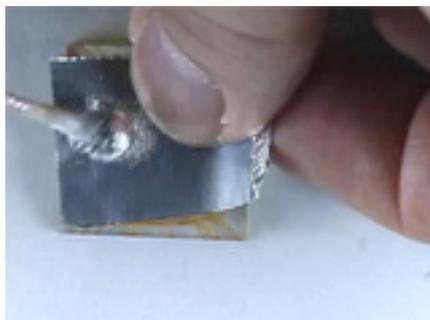
$2H_2O + NaH_2PO_2 + 12\ bpy + 4\ RuCl_3 \rightarrow 4[Ru(bpy)_3]Cl_2 + 3HCl + H_3PO_4 + NaCl$

$[Ru(bpy)_3]Cl_2 + 2NaBF_4 \rightarrow [Ru(bpy)_3](BF_4)_2 + 2NaCl$

A

bipyridyl group is bidentate
(i.e., able to bind in two locations)

B

ruthenium(II) ion shown with its six electron
orbitals forming an octahedral arrangement

C

tris(bipyridyl)ruthenium(II) complex ion

[6] H. Sevian, S. Muller, H. Rudmann, M.F. Rubner J. Chem Ed. 81, 2004, 1620.

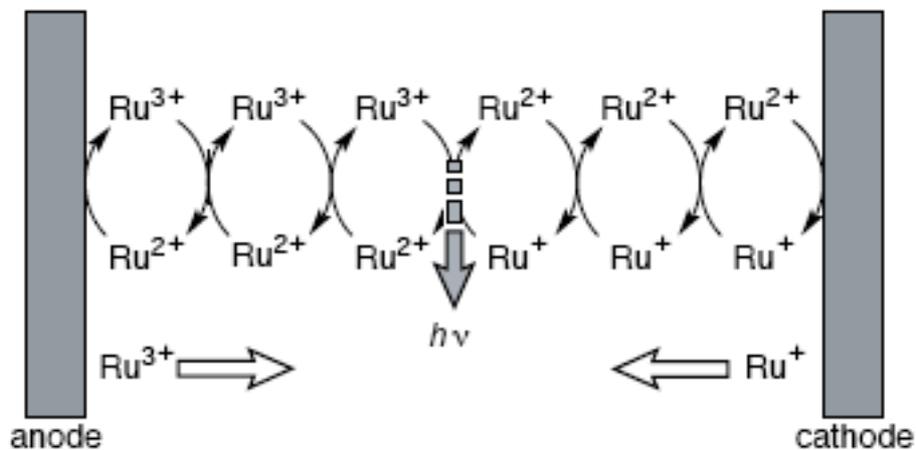
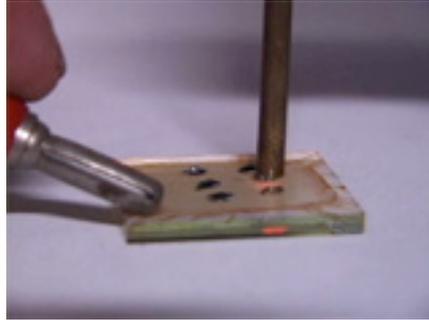
Sciogliere circa 0.30 g di PVA (poli-vinil-alcol) in 10 mL di H_2O. Riscaldare se necessario senza portare a ebollizione e filtrare l'eventuale residuo indisciolto. (Suggerimento: scaldare la soluzione tenendola in vigorosa agitazione. Utilizzando le piastre della IKA; le condizioni operative sono : temperatura tacca n° 3 e agitazione sulla n° 4, tempo necessario all'operazione circa 30/40 minuti) Sciogliere circa 0.035 g di $[Ru(bpy)_3](BF_4)_2$ in 3mL di soluzione di polivinil-alcol. Identificare con un volt-metro il lato conduttore di un vetro k-glass (la resistenza misurata è circa 30-40 ohms).
Versare qualche goccia della soluzione polimerica contenente il complesso sul lato conduttore del vetrino fino ad ottenere un film omogeneo (suggerimento: per stendere il film di complesso e polimero risulta molto comodo creare una maschera con lo scotch (quello trasparente va benissimo), che lasci scoperta la parte centrale del vetrino formando un quadrato; depositare quindi la soluzione con la pipetta, facendo in modo che riempia tutta la superficie; seccare la sacca formatasi con la pistola termica (alla prima tacca)). Ripetere se necessario la procedura.

Preparare sulla superficie appena depositata e seccata, con l'aiuto di una maschera in cartoncino o in plastica un contatto metallico utilizzando un eutettico In/Ga.

Toccare infine con il polo positivo di un generatore di corrente la superficie del film di k-glass e con il polo negativo il contatto in eutettico. Osservare il risultato.

Ru^{3+} Ru^{3+} Ru^{3+} Ru^{2+} Ru^{2+} Ru^{2+}

Ru^{2+} Ru^{2+} Ru^{2+} Ru^{+} Ru^{+} Ru^{+}

$h\nu$

Ru^{3+} ⇒ ⇐ Ru^{+}

anode cathode

Gli elettroni, come spiegato sopra, vengono iniettati al catodo, mentre le buche si formano all'anodo. Si ha successivamente migrazione di buche ed elettroni verso il centro del film dove, ricombinandosi, si annullano.

Si ha quindi luminescenza quando i complessi di Ru^{+} e Ru^{3+} che si formano rispettivamente ad catodo ed anodo si 'ricombinano', al centro del film, per formare nuovamente il complesso di Ru^{2+} che una volta formato si trova in uno stato eccitato e, decadendo, dà emissione di luce..

Preparazione di un film trasparente conduttore[7]

Come descritto nell'espereinza precedente i film conduttori, trasparenti, ossia con proprietà ottiche molto simili a quelle del vetro trovano molte applicazioni nei moderni dispositivi elettrocromici, O-Led ecc, displays ecc..

Nel nostro caso si tratta di depositare un film trasparente di ossido di stagno, SnO_2, opportunamente drogato. La riduzione dello Sn(IV) su una superficie calda porta alla formazione di una miscela di SnO e SnO_2. La struttura dell'ossido di stagno, che è quella del rutilo, in seguito alla parziale riduzione contiene delle vacanze di ossigeno che hanno la stessa funzione di un drogante di tipo n nel silicio. Nel nostro caso si ha la formazione di centri di Sn(II) che quindi contiene 2 elettroni in più rispetto allo Sn(IV).

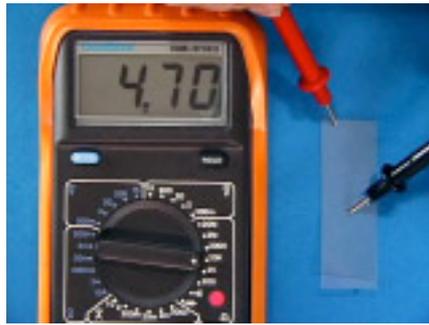
Procedura: preparare una soluzione contenente 5 g di $SnCl_4 5H_2O$ sciolti in 5 mL di metanolo.

La deposizione dello strato viene fatta nebulizzando la soluzione di Sn su una lastrina di vetro preriscaldata a circa 600°C.

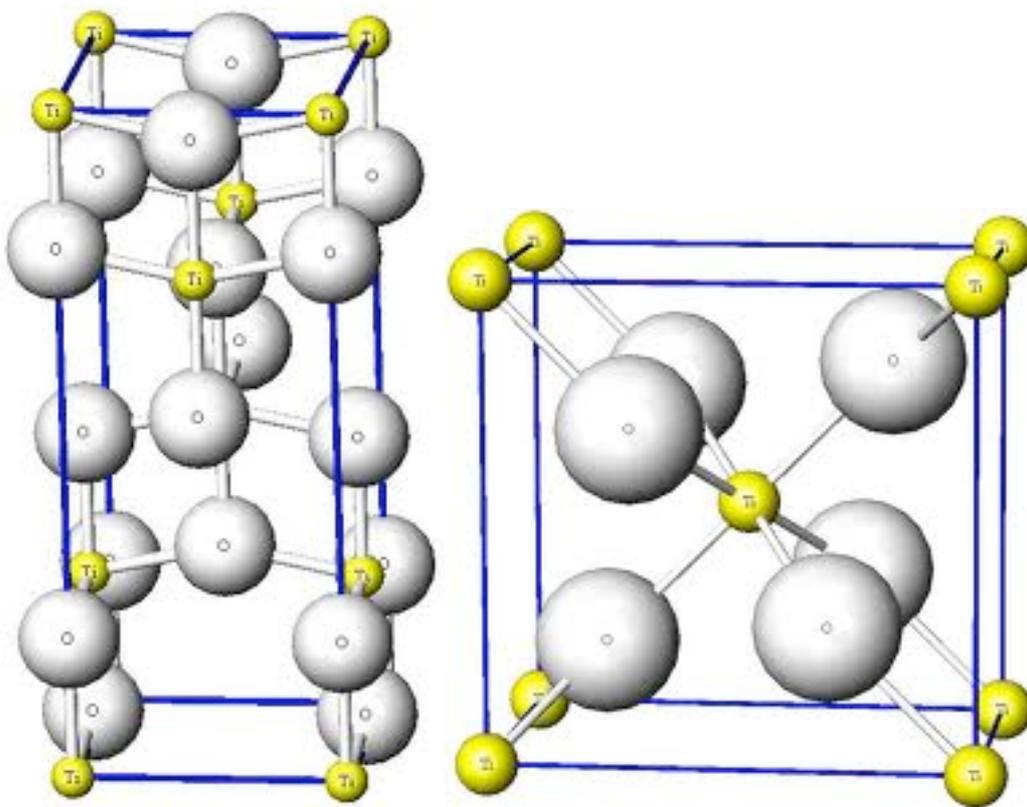
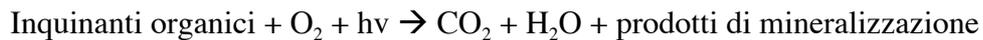
Mettere in una muffola preriscaldata a 600°C 2 piastrelle, una sopra l'altra, in modo che possano scorrere facilmente ed adagiare sulla seconda la lastrina di vetro da ricoprire. Lasciare la lastrina di vetro in muffola per circa 10'. Estrarre quindi con una pinza, dopo aver indossato un paio di guanti ignifughi e gli occhiali di protezione, la piastrella sulla quale era stata adagiata la lastrina di vetro. Spruzzare immediatamente sulla stessa utilizzando un aerografo (chiedere al personale di laboratorio indicazioni sull'uso dell'aerografo) la soluzione di Sn preparata in precedenza. Rimettere quindi la lastrina di vetro in forno per altri 2' e ripetere la procedura almeno 6 o 7 volte. Il cloruro di Sn(IV) viene ridotto dal metanolo sulla superficie calda di SnO_2, cosicchè il film che si ottiene è ricco di centri di Sn(II). Si dovrebbe ottenere un film trasparente. Ripetere la procedura appena descritta aggiungendo 0.10 g di $SbCl_3$ alla soluzione di Sn(IV) (aggiungere una piccola quantità di alcol se necessario).

---

[7] J. Tanaka, S. L. Suib J. Chem. Ed. 61, 1984, 1104.

Provare quindi a misurare con un voltmetro la resistenza dei film ottenuti nei due casi.

Verifica dell'attività fotocatalitica della TiO_2

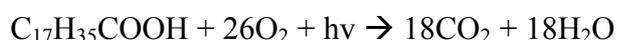
Il processo di mineralizzazione ossidativa di inquinanti organici sfruttando l'attività fotocatalitica di un semiconduttore come la TiO_2 può essere schematizzato secondo la seguente reazione:

Inquinanti organici + O_2 + hv → CO_2 + H_2O + prodotti di mineralizzazione

Confronto tra le strutture crustalline di rutilo e anatasio

dove il valore di hv deve essere ≥ del E_g. Il biossido di titanio, sotto forma di anatasio è diventato in breve tempo il materiale semiconduttore inorganico più usato per questo tipo di applicazioni a causa della sua inerzia chimica e biologica, resistenza a numerosi cicli di fotocatalisi, robustezza (gli strati o i film non si degradano facilmente), costo relativamente basso ed alta attività. Quando la titania viene irradiata con luce UV (in genere con $\lambda \leq 388$ nm), un elettrone viene promosso dalla banda di valenza alla banda di conduzione con formazione di una buca nella banda di valenza. Sebbene la coppia elettrone-buca si formi nella parte massiva

del materiale può migrare fino alla superficie dove l'elettrone foto-generato può ridurre l'ossigeneo atmosferico a ione superossido, O_2^-, che in seguito può essere ridotto ad H_2O. Le buche inoltre possono ossidare gli ossidrili di superficie (Titanoli) a radicali ossidrili, altamente reattivi. Tali radicali sono, a loro volta, in grado di ossidare gli inquinanti organici ad acidi minerali e CO_2. Esistono molti metodi per la determinazione accurata dell'attività fotocatalitica di un semiconduttore, ma tali metodi sono in generale non adeguati per uno screening veloce e ad alta efficienza.

Uno dei metodi più comunemente usati per quantificare l'attività fotocatalitica di film o depositi di TiO_2 è la degradazione dell'acido stearico:

$$C_{17}H_{35}COOH + 26O_2 + h\nu \rightarrow 18CO_2 + 18H_2O$$

L'acido stearico viene depositato da soluzione formando uno strato ceroso stabile agli UV. L'illuminazione di tale strato, depositato su film di TiO_2, con luce ultravioletta porta a mineralizzazione dello stesso. La degradazione dell'acido stearico può essere valutata misurando la quantità di CO_2 o H_2O che si formano mediante cromatografia o valutando la diminuzione dello spessore di film di acido stearico mediante ellissometria. Tuttavia, il metodo analiticamente più semplice è quello di misurare la variazione, in funzione del tempo di illuminazione, dell'assorbimento IR nella regione tra i 2700 – 3000 cm^{-1}, tipica degli stretching C-H.

In questo tipo di misure un film sottile di acido stearico è depositato su un film di TiO_2 e la decomposizione dell'acido viene controllata con il passare del tempo [1]. I motivi per cui l'acido stearico viene scelto come "marker" per evidenziare l'attività fotocatalitica della titania sono i seguenti:

1 - L'acido stearico è un composto modello che può ben simulare l'effetto di film organici solidi depositati sulla parte esterna ed interna di una superficie

2 - L'acido stearico è assolutamente stabile sotto illuminazione UV

3 - I film di acido stearico con spessore variabile dal monolayer ai 2.5 nm sono molto stabili e possono facilmente essere depositati da soluzioni di cloroformio.

4 - La decomposizione dell'acido stearico segue una cinetica di ordine "0" e quindi lo spessore di acido stearico non è un fattore critico per stabilire l'efficacia dell'azione fotocatalitica.

La cella è chiusa mediante 2 finestre in quarzo una delle quali viene ricoperta (faccia interna) con un sottile strato di TiO_2 e di acido stearico. Lo strato di TiO_2 viene depositato per spinning

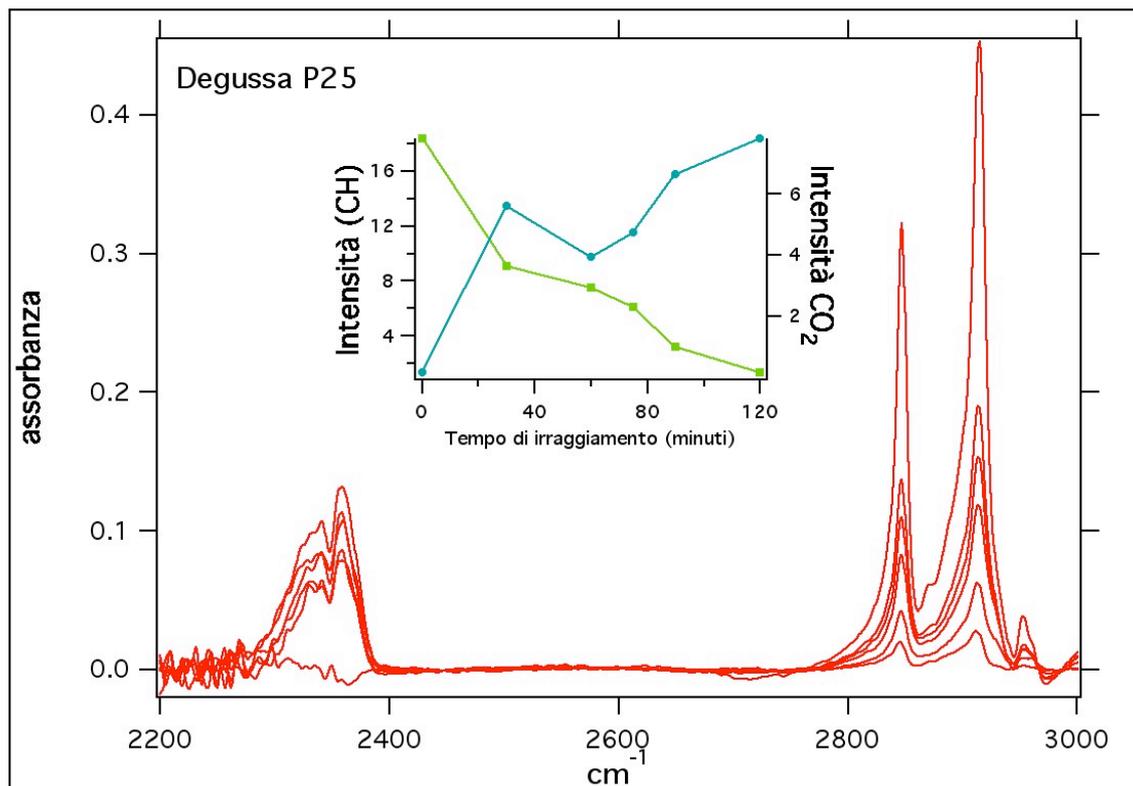
utilizzando 1.3 mL di dispersione al 5% in peso dell'ossido in propanolo. Lo strato così ottenuto viene seccato in stufa a circa 80°C per 10' e successivamernte si aggiungono 0.1 mL di una soluzione 0.2 M di acido stearico in cloroformio. La soluzione di cloroformio bagna completamete la superficie della finestra ed evaporando lascia uno strato di SA (circa 0.5 mg). La deposizione per spinning deve essere fatta nel seguente modo:

Si prelevano, utilizzando una pipetta da 10 mL, 1.3 mL di sospensione alcolica; si aggiungono lentamente alcune gocce di questa, mediante la pipetta, sulla superficie del vetro già montato sullo spinner. La quantità di liquido deve essere tale da coprire completamente la superficie del vetro, ma non tale da scivolare oltre il bordo della finestra. Il liquido viene eliminato facendo girare lo spinner per alcuni secondi. Tale procedura va ripetuta fino a quando il volume aggiunto è pari a 1.3 mL.

La cella IR viene chiusa utilizzando delle finestre in vetro pyrex che assorbe a lunghezze d'onda inferiori ai 320 nm. E' bene accertarsi che la faccia depositata di una delle finestre sia nella parte interna della cella. Si registra quindi uno spettro IR a "tempo 0" utilizzando come riferimento la cella piena d'aria con la finestra priva del film di TiO_2. Successivamente si registrano spettri IR ad intervalli di circa 30' di illuminazione UV (λ = 365 nm). Si ottiene un andamento come quello riportato in figura.

E' possibile confrontare in questo modo l'attività fotocatalitica di diversi tipi di TiO_2 misurando la quantità di CO_2 prodotta a parità di tempo di illuminazione. Per esempio si possono utilizzare: Anatasio (Aldrich), Degussa P25 – (25% rutilo + 75% anatasio) e TiO_2 prodotta attraverso il metodo sol-gel.

Preparazione di TiO_2 nanocristallina a partire da $Ti(O\text{-}iPr)_4$ (TTIP)

18.6 mL di TTIP vengono idrolizzati con 35.8 mL di acido acetico glaciale a 0°C. Si aggiungono successivamente, goccia a goccia 395 mL di H_2O sotto vigorosa agitazione (l'aggiunta va fatta molto lentamente – circa 1h). La soluzione così ottenuta viene sonicata per 30' e agitata ancora per circa 5 ore. Si mantiene infine in forno a 70°C per circa 12 ore. Si ottiene un gel che viene seccato a 100°C. Il solido così ottenuto viene macinato in un mortaio ed infine calcinato a 500°C per 5h.

Esempio di spettri IR registrati a diversi tempi di irraggiamento

Cella per gas – Le finestre vanno chiuse utilizzando sempre le guarnizioni di gomma

Spinner per la deposizione del film di titania

Appendice

Schede di sicurezza reagenti e frasi di rischio

TEOS

Sicurezza
Personal Protective Equipment Eyeshields, Faceshields, full-face respirator (US), Gloves, multi-purpose combination respirator cartridge (US), type ABEK (EN14387) respirator filter
Hazard Codes Xn
Risk Statements 10-20-36/37

Flash Point(F) 118.4 °F
Flash Point(C)48 °C

2-2' bipiridile

Personal Protective Equipment Eyeshields, Faceshields, Gloves, type P2 (EN 143) respirator cartridges
Hazard Codes T
Risk Statements 25
Safety Statements 36/37-45

Ti isopropossido

Personal Protective Equipment Eyeshields, Faceshields, full-face respirator (US), Gloves, multi-purpose combination respirator cartridge (US), type ABEK (EN14387) respirator filter
Hazard Codes Xi
Risk Statements 10-36
Safety Statements 16-26-36/37/39
Flash Point(F) 113 °F
Flash Point(C)45 °C

$RuCl_3$

Personal Protective Equipment Eyeshields, Faceshields, full-face particle respirator type N100 (US), Gloves, respirator cartridge type N100 (US), type P1 (EN143) respirator filter, type P3 (EN 143) respirator cartridges
Hazard Codes C
Risk Statements 34
Safety Statements 26-36/37/39-45

H_3PO_2

Sicurezza

Hazard Codes C
Risk Statements 34
Safety Statements 26-36/37/39-45

$SnCl_4$

Personal Protective Equipment Eyeshields, Faceshields, full-face particle respirator type N100 (US), Gloves, respirator cartridge type N100 (US), type P1 (EN143) respirator filter, type P3 (EN 143) respirator cartridges
Hazard Codes C
Risk Statements 34
Safety Statements 26-36/37/39-45

Alcol isopropilico

Personal Protective Equipment Eyeshields, Faceshields, full-face respirator (US), Gloves, multi-purpose combination respirator cartridge (US), type ABEK (EN14387) respirator filter
Hazard Codes F,Xi
Risk Statements 11-36-67
Safety Statements 7-16-24/25-26

Flash Point(F) 53.6 °F
Flash Point(C) 12 °C

Metanolo

Personal Protective Equipment Eyeshields, Faceshields, full-face respirator (US), Gloves, multi-purpose combination respirator cartridge (US)
Hazard Codes F,T
Risk Statements 11-23/24/25-39/23/24/25
Safety Statements 7-16-36/37-45
Flash Point(F) 51.8 °F
Flash Point(C) 11 °C

Etanolo

Personal Protective Equipment Eyeshields, Faceshields, full-face respirator (US), Gloves, multi-purpose combination respirator cartridge (US), type ABEK (EN14387) respirator filter
Hazard Codes Xn
Risk Statements 20/21/22-36/38
Safety Statements 36/37-46
Flash Point(F) 152 °F
Flash Point(C) 67 °C

Tris(2,2 2-bipyridyl)dichlororuthenium(II) esaidrato

Personal Protective Equipment Eyeshields, Gloves, type N95 (US), type P1 (EN143) respirator filter

Safety Statements 22-24/25

Sodio idrossido (pellets)

Personal Protective Equipment Eyeshields, Faceshields, full-face particle respirator type N100 (US), Gloves, respirator cartridge type N100 (US), type P1 (EN143) respirator filter, type P3 (EN 143) respirator cartridges
Hazard Codes C
Risk Statements 35
Safety Statements 26-37/39-45

HCl concentrato

Personal Protective Equipment Faceshields, full-face respirator (US), Gloves, Goggles, multi-purpose combination respirator cartridge (US), type ABEK (EN14387) respirator filter
Hazard Codes C
Risk Statements 34-37
Safety Statements 26-36/37/39-45

ELENCO DELLE FRASI DI RISCHIO R

R1 Esplosivo allo stato secco.

R2 Rischio di esplosione per urto, sfregamento, fuoco o altre sorgenti d'ignizione.

R3 Elevato rischio di esplosione per urto, sfregamento, fuoco o altre sorgenti d'ignizione.

R4 Forma composti metallici esplosivi molto sensibili.

R5 Pericolo di esplosione per riscaldamento.

R6 Esplosivo a contatto o senza contatto con l'aria.

R7 Può provocare un incendio.

R8 Può provocare l'accensione di materie combustibili.

R9 Esplosivo in miscela con materie combustibili.

R10 Infiammabile.

R11 Facilmente infiammabile.

R12 Estremamente infiammabile.

R14 Reagisce violentemente con l'acqua.

R15 A contatto con l'acqua libera gas estremamente infiammabili.

R16 Pericolo di esplosione se mescolato con sostanze comburenti.

R17 Spontaneamente infiammabile all'aria.

R18 Durante l'uso può formare con aria miscele esplosive/infiammabili.

R19 Può formare perossidi esplosivi.

R20 Nocivo per inalazione.

R21 Nocivo a contatto con la pelle.

R22 Nocivo per ingestione.

R23 Tossico per inalazione.

R24 Tossico a contatto con la pelle.

R25 Tossico per ingestione.

R26 Molto tossico per inalazione.

R27 Molto tossico a contatto con la pelle.

R28 Molto tossico per ingestione.

R29 A contatto con l'acqua libera gas tossici.

R30 Può divenire facilmente infiammabile durante l'uso.

R31 A contatto con acidi libera gas tossico.

R32 A contatto con acidi libera gas altamente tossico.

R33 Pericolo di effetti cumulativi.

R34 Provoca ustioni.

R35 Provoca gravi ustioni.

R36 Irritante per gli occhi.

R37 Irritante per le vie respiratorie.

R38 Irritante per la pelle.

R39 Pericolo di effetti irreversibili molto gravi.

R40 Possibilità di effetti cancerogeni - Prove insufficienti.

R41 Rischio di gravi lesioni oculari.

R42 Può provocare sensibilizzazione per inalazione.

R43 Può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle.

R44 Rischio di esplosione per riscaldamento in ambiente confinato.

R45 Può provocare il cancro.

R46 Può provocare alterazioni genetiche ereditarie.

R48 Pericolo di gravi danni per la salute in caso di esposizione prolungata.

R49 Può provocare il cancro per inalazione.

R50 Altamente tossico per gli organismi acquatici.

R51 Tossico per gli organismi acquatici.

R52 Nocivo per gli organismi acquatici.

R53 Può provocare a lungo termine effettivi negativi per l'ambiente acquatico.

R54 Tossico per la flora.

R55 Tossico per la fauna.

R56 Tossico per gli organismi del terreno.

R57 Tossico per le api.

R58 Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente.

R59 Pericoloso per lo strato di ozono.

R60 Può ridurre la fertilità.

R61 Può danneggiare i bambini non ancora nati.

R62 Possibile rischio di ridotta fertilità.

R63 Possibile rischio di danni ai bambini non ancora nati.

R64 Possibile rischio per i bambini allattati al seno.

R65 Può causare danni polmonari se ingerito.

R66 L'esposizione ripetuta può provocare secchezza e screpolatura della pelle.

R67 L'inalazione dei vapori può provocare sonnolenza e vertigini.

R68 Possibilità di effetti irreversibili.

COMBINAZIONI DELLE FRASI DI RISCHIO R

R14/15 Reagisce violentemente con l'acqua liberando gas estremamente infiammabili.

R15/21 A contatto con l'acqua libera gas tossici estremamente infiammabili.

R20/21 Nocivo per inalazione e contatto con la pelle.

R20/22 Nocivo per inalazione e ingestione.

R20/21/22 Nocivo per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione.

R21/22 Nocivo a contatto con la pelle e per ingestione.

R23/24 Tossico per inalazione e contatto con la pelle.

R23/25 Tossico per inalazione e ingestione.

R23/24/25 Tossico per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione.

R24/25 Tossico a contatto con la pelle e per ingestione.

R26/27 Molto tossico per inalazione e contatto con la pelle.

R26/28 Molto tossico per inalazione e per ingestione.

R26/27/28 Molto tossico per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione.

R27/28 Molto tossico a contatto con la pelle e per ingestione.

R36/37 Irritante per gli occhi e le vie respiratorie.

R36/38 Irritante per gli occhi e la pelle.

R36/37/38 Irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle.

R37/38 Irritante per le vie respiratorie e la pelle.

R39/23 Tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione.

R39/24 Tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi a contatto con la pelle.

R39/25 Tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per ingestione.

R39/23/24 Tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione e a contatto con la pelle.

R39/23/25 Tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione ed ingestione.

R39/24/25 Tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi a contatto con la pelle e per ingestione.

R39/23/24/25 Tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione, a contatto con la pelle e per ingestione.

R39/26 Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione.

R39/27 Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per a contatto con la pelle.

R39/28 Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per ingestione.

R39/26/27 Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione e a contatto con la pelle.

R39/26/28 Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione ed ingestione.

R39/27/28 Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi a contatto con la pelle e per ingestione.

R39/26/27/28 Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione, a contatto con la pelle e per ingestione.

R40/20 Nocivo: possibilità di effetti irreversibili per inalazione.

R40/21 Nocivo: possibilità di effetti irreversibili a contatto con la pelle.

R40/22 Nocivo: possibilità di effetti irreversibili per ingestione.

R40/20/21 Nocivo: possibilità di effetti irreversibili per inalazione e a contatto con la pelle.

R40/20/22 Nocivo: possibilità di effetti irreversibili per inalazione ed ingestione.

R40/21/22 Nocivo: possibilità di effetti irreversibili a contatto con la pelle e per ingestione.

R40/20/21/22 Nocivo: possibilità di effetti irreversibili per inalazione, a contatto con la pelle e per ingestione.

R42/43 Può provocare sensibilizzazione per inalazione e contatto con la pelle.

R48/20 Nocivo: pericolo di gravi danni per la salute in caso di esposizione prolungata per inalazione.

R48/21 Nocivo: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata contatto con la pelle.

R48/22 Nocivo: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per ingestione.

R48/20/21 Nocivo: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione e a contatto con la pelle.

R48/20/22 Nocivo: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione e ingestione.

R48/21/22 Nocivo: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata a contatto con la pelle e per ingestione.

R48/20/21/22 Nocivo: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione, a contatto con la pelle e per ingestione.

R48/23 Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione.

R48/24 Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata a contatto con la pelle.

R48/25 Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per ingestione.

R48/23/24 Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione e a contatto con la pelle.

R48/23/25 Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione ed ingestione.

R48/24/25 Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata a contatto con la pelle e per ingestione.

R48/23/24/25 Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione, a contatto con la pelle e per ingestione.

R50/53 Altamente tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico.

R51/53 Tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico.

R52/53 Nocivo per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico.

R68/20 Nocivo: possibilità di effetti irreversibili per inalazione

R68/21 Nocivo: possibilità di effetti irreversibili a contatto con la pelle.

R68/22 Nocivo: possibilità di effetti irreversibili per ingestione.

R68/20/21 Nocivo: possibilità di effetti irreversibili per inalazione e a contatto con la pelle.

R68/20/22 Nocivo: possibilità di effetti irreversibili per inalazione e ingestione.

R68/21/22 Nocivo: possibilità di effetti irreversibili a contatto con la pelle e per ingestione.

R68/20/21/22 Nocivo: possibilità di effetti irreversibili per inalazione, a contatto con la pelle e per ingestione.

ELENCO DEI CONSIGLI DI PRUDENZA S

S 1 Conservare sotto chiave.

S 2 Conservare fuori della portata dei bambini.

S 3 Conservare in luogo fresco.

S 4 Conservare lontano da locali di abitazione.

S 5 Conservare sotto (liquido appropriato da indicarsi da parte del fabbricante).

S 6 Conservare sotto (gas inerte da indicarsi da parte del fabbricante).

S 7 Conservare il recipiente ben chiuso.

S 8 Conservare al riparo dall'umidità.

S 9 Conservare il recipiente in luogo ben ventilato.

S 12 Non chiudere ermeticamente il recipiente.

S 13 Conservare lontano da alimenti o mangimi e da bevande.

S 14 Conservare lontano da (sostanze incompatibili da precisare da parte del produttore).

S 15 Conservare lontano dal calore.

S 16 Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare.

S 17 Tenere lontano da sostanze combustibili.

S 18 Manipolare ed aprire il recipiente con cautela.

S 20 Non mangiare nè bere durante l'impiego.

S 21 Non fumare durante l'impiego.

S 22 Non respirare le polveri.

S 23 Non respirare i gas/fumi/vapori/aerosol [termine(i) appropriato(i) da precisare da parte del produttore].

S 24 Evitare il contatto con la pelle.

S 25 Evitare il contatto con gli occhi.

S 26 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare il medico.

S 27 Togliersi di dosso immediatamente gli indumenti contaminati.

S 28 In caso di contatto con la pelle lavarsi immediatamente ed abbondantemente (con prodotti idonei da indicarsi da parte del fabbricante).

S 29 Non gettare i residui nelle fognature.

S 30 Non versare acqua sul prodotto.

S 33 Evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche.

S 35 Non disfarsi del prodotto e del recipiente se non con le dovute precauzioni.

S 36 Usare indumenti protettivi adatti.

S 37 Usare guanti adatti.

S 38 In caso di ventilazione insufficiente, usare un apparecchio respiratorio adatto.

S 39 Proteggersi gli occhi/la faccia.

S 40 Per pulire il pavimento e gli oggetti contaminati da questo prodotto, usare... (da precisare da parte del produttore).

S 41 In caso di incendio e/o esplosione non respirare i fumi.

S 42 Durante le fumigazioni/polimerizzazioni usare un apparecchio respiratorio adatto [termine(i) appropriato(i) da precisare da parte del produttore].

S 43 In caso di incendio usare... (mezzi estinguenti idonei da indicarsi da parte del fabbricante. Se l'acqua aumenta il rischio precisare "Non usare acqua").

S 45 In caso di incidente o di malessere consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta).

S 46 In caso d'ingestione consultare immediatamente il medico e mostrargli il contenitore o l'etichetta.

S 47 Conservare a temperatura non superiore a... °C (da precisare da parte del fabbricante).

S 48 Mantenere umido con... (mezzo appropriato da precisare da parte del fabbricante).

S 49 Conservare soltanto nel recipiente originale.

S 50 Non mescolare con... (da specificare da parte del fabbricante).

S 51 Usare soltanto in luogo ben ventilato.

S 52 Non utilizzare su grandi superfici in locali abitati.

S 53 Evitare l'esposizione - procurarsi speciali istruzioni prima dell'uso.

S 56 Smaltire questo materiale e relativi contenitori in un punto di raccolta rifiuti pericolosi o speciali autorizzato.

S 57 Usare contenitori adeguati per evitare l'inquinamento ambientale.

S 59 Richiedere informazioni al produttore/fornitore per il recupero/riciclaggio.

S 60 Questo materiale e il suo contenitore devono essere smaltiti come rifiuti pericolosi.

S 61 Non disperdere nell'ambiente. Riferirsi alle istruzioni speciali schede informative in materia di sicurezza.

S 62 Non provocare il vomito: consultare immediatamente il medico e mostrargli il contenitore o l'etichetta.

S 63 In caso di incidente per inalazione, allontanare l'infortunato dalla zona contaminata e mantenerlo a riposo

S 64 In caso di ingestione sciacquare la bocca con acqua (solamente se l'infortunato è cosciente).

COMBINAZIONI DEI CONSIGLI DI PRUDENZA S

S 1/2 Conservare sotto chiave e fuori della portata dei bambini.

S 3/7 Tenere il recipiente ben chiuso in luogo fresco.

S 3/9/14 Conservare in luogo fresco e ben ventilato lontano da... (materiali incompatibili da precisare da parte del fabbricante).

S 3/9/14/49 Conservare soltanto nel contenitore originale in luogo fresco e ben ventilato lontano da... (materiali incompatibili da precisare da parte del fabbricante).

S 3/9/49 Conservare soltanto nel contenitore originale in luogo fresco e ben ventilato.

S 3/14 Conservare in luogo fresco lontano da... (materiali incompatibili da precisare da parte del fabbricante).

S 7/8 Conservare il recipiente ben chiuso e al riparo dall'umidità.

S 7/9 Tenere il recipiente ben chiuso e in luogo ben ventilato.

S 7/47 Tenere il recipiente ben chiuso e a temperatura non superiore a... °C (da precisare da parte del fabbricante).

S 20/21 Non mangiare, nè bere, nè fumare durante l'impiego.

S 24/25 Evitare il contatto con gli occhi e con la pelle.

S 29/56 Non gettare i residui nelle fognature.

S 36/37 Usare indumenti protettivi e guanti adatti.

S 36/37/39 Usare indumenti protettivi e guanti adatti e proteggersi gli occhi/la faccia.

S 36/39 Usare indumenti protettivi adatti e proteggersi gli occhi/la faccia.

S 37/39 Usare guanti adatti e proteggersi gli occhi/la faccia.

S 47/49 Conservare soltanto nel contenitore originale a temperatura non superiore a...°C (da precisare da parte del fabbricante).

S 47/49 Conservare soltanto nel contenitore originale a temperatura non superiore a...°C (da precisare da parte del fabbricante).

Norme di comportamento in laboratorio

* Mantenere pulito ed in ordine il laboratorio, non introdurre sostanze ed oggetti estranei alle attività di lavoro

* Nel laboratorio è vietato fumare, conservare ed assumere cibi e bevande

* Rispettare le elementari norme igieniche, per es. lavarsi le mani alla fine del lavoro

* Non bloccare le uscite di emergenza, i pannelli elettrici e le attrezzature di soccorso.

* Non portare oggetti alla bocca; è vietato l'uso di pipette a bocca, utilizzare le propipette

* Non toccare le maniglie delle porte e altri oggetti del laboratorio con i guanti con cui si sono maneggiate sostanze chimiche e isotopi radioattivi. E' assolutamente vietato l'uso dei guanti al di fuori dei laboratori.

* Indossare sempre il camice e, ove previsto, i dispositivi di protezione individuali (DPI): guanti, occhiali, maschere ecc.

* Verificare che ogni laboratorio abbia la sua appropriata segnaletica di sicurezza affissa all'esterno

* Prima di utilizzare qualsiasi apparecchio leggere il manuale delle istruzioni; non utilizzare apparecchiature elettriche non a norma e tenerle il più lontano possibile da fonti di umidità e/o vapori di solventi infiammabili

* Prima di utilizzare qualsiasi prodotto chimico acquisire le informazioni sulle sue caratteristiche attraverso le schede di sicurezza, le frasi di rischio ed i consigli di prudenza ed attenersi alle indicazioni riportate per la manipolazione, stoccaggio e smaltimento. Anche per l'utilizzo di agenti biologici è necessario acquisire quante più informazioni possibili

* Etichettare correttamente tutti i recipienti in modo che sia possibile riconoscerne il contenuto anche a distanza di tempo (per maggiori informazioni vedi il capitolo "etichettatura", nelle pagine seguenti del presente manuale)

* Utilizzare sempre le cappe chimiche per le reazioni chimiche giudicate a rischio ed il travaso o prelievo di solventi, specie se volatili; utilizzare le cappe di sicurezza biologica per la manipolazione di agenti biologici pericolosi

* Conservare in laboratorio solo quantitativi minimi di sostanze infiammabili o di solventi; evitare lo stoccaggio nei frigoriferi di tipo domestico (per maggiori informazioni vedi il capitolo "immagazzinamento dei prodotti chimici del presente manuale)

* Custodire gli agenti pericolosi sotto chiave e con relativa registrazione, in particolare quelli cancerogeni (R45 - R49), radioattivi e biologici (gruppo 3 e 4) (per maggiori informazioni vedi la scheda relativa ai prodotti cancerogeni del presente manuale)

* Tenere separati i prodotti incompatibili (ad es.combustibili e comburenti)

* Non lavorare mai soli in laboratorio, specialmente fuori dai normali orari di lavoro ed in caso di operazioni complesse o pericolose

* Non lasciare mai senza controllo reazioni in corso o apparecchi in funzione e nel caso munirli di opportuni sistemi di sicurezza

* Raccogliere, separare ed eliminare in modo corretto i rifiuti chimici, biologici e radioattivi, solidi e liquidi, prodotti nei laboratori; è vietato scaricarli in fogna e nei cassonetti. (per maggiori informazioni vedi il capitolo relativo allo smaltimento rifiuti del presente manuale)

* Prima di lasciare il laboratorio accertarsi che il proprio posto di lavoro sia pulito ed in ordine e che tutti gli apparecchi, eccetto quelli necessari, siano spenti.

Apparecchiature pericolose

* Ogni apparecchiatura deve essere fornita delle istruzioni d'uso, facilmente accessibili.

* Utilizzare strumentazioni elettriche a norma.

* Non usare prolunghe permanenti. Per potenze superiori a 1 kW è necessario utilizzare prese a norma CEE. (per maggiori informazioni vedi il capitolo "la sicurezza degli impianti elettrici")

* Detenere in laboratorio bombole, opportunamente ancorate al muro e solo per il tempo strettamente necessario.

* Proteggersi dalle radiazioni UV. Le lampade con emissione di radiazioni a lunghezza d'onda inferiori a 320 nm devono essere schermate e il Responsabile deve informare della pericolosità della lampada tutti coloro che accedono al laboratorio. Utilizzare occhiali protettivi in situazioni di esposizione alla lampada.

* Proteggersi dagli apparecchi a ultrasuoni. Tutti coloro che utilizzano tali apparecchi devono collocare tali strumenti in locali isolati e utilizzarli in assenza di persone e con la porta chiusa o chiuderli in box con isolamento in lana di vetro.

* Per quanto riguarda l'utilizzo degli apparecchi laser deve essere consultata la "Guida per l'utilizzazione di apparati laser per i laboratori di ricerca" (pubblicazione CEI) o fare riferimento alle norme presenti nei laboratori

* Per quanto riguarda il prelievo dell'azoto liquido, durante i travasi dal contenitore di trasporto che vengono effettuati in laboratorio devono essere adottate norme di protezione (utilizzo di maschera, calzature e guanti idonei) e di sicurezza.

Affollamento nei laboratori

* Evitare il più possibile l'affollamento nei laboratori

* In caso di affollamento, coordinare i propri movimenti con quelli di altri esecutori.

Addestramento del personale

* Il responsabile del laboratorio è obbligato ad istruire adeguatamente il personale che afferisce al proprio laboratorio, compresi studenti, tirocinanti, borsisti, ospiti e altro personale non strutturato, in relazione alle attività che questi andranno a svolgere, in modo che tutti siano informati su:

o i rischi riferiti al posto di lavoro e alle mansioni;

o possibili danni derivanti dall'utilizzo di sostanze nocive o apparecchiature pericolose;

o misure di prevenzione e protezione da attuare in ogni specifica situazione;

o misure antincendio e vie di fuga.

* Il responsabile si impegna a fornire ogni strumento al fine di conseguire tali scopi.

* Tutto il personale, strutturato e non strutturato, afferente al laboratorio deve:

o fare costante riferimento al proprio Responsabile;

o osservare le norme operative di sicurezza vigenti e sottostare a tutte le disposizioni che vengono impartite ai fini della protezione collettiva e individuale;

o segnalare immediatamente al Responsabile qualsiasi malfunzionamento dei presidi di protezione;

* In particolare il personale non strutturato afferente al laboratorio deve:

o collaborare attivamente con il personale strutturato al fine di mantenere efficiente il sistema di sicurezza predisposto;

o partecipare a tutti i corsi organizzati dalla struttura, compresi quelli per la radioprotezione;

o prendere visione del presente regolamento al momento di fare richiesta di afferenza ai laboratori della struttura.

Responsabilità nei confronti di terzi

Il Decreto Legislativo 626/94 impone misure di prevenzione nei confronti dei lavoratori dipendenti di imprese appaltatrici o lavoratori autonomi, per cui ogni responsabile di laboratorio deve attuare misure di prevenzione e protezione dai rischi che possono derivare dall'attività lavorativa, anche nei confronti di terzi. In particolar modo, per quanto riguarda la responsabilità nei

confronti dei dipendenti dell'impresa di pulizia, nei laboratori, negli orari in cui si effettuano le pulizie, le sostanze tossiche, i materiali biologici o radioattivi non devono essere presenti in situazioni da costituire pericolo.